

УДК 546.81+546.24/56

Грыцив В. И., Вейгель П. Ф.

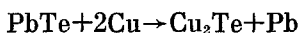
### ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ $\text{PbTe} - \text{Cu}$ И $\text{PbTe} - \text{Cu}_2\text{Te}$ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Pb} - \text{Te} - \text{Cu}$

Примесь меди в кристаллической решетке теллурида свинца является акцептором и существенно влияет на его электрические свойства. В [1] показана возможность очистки монокристаллов теллурида кадмия от меди методом жидкостной экстракции. Экстракцией жидкими металлами или сплавами можно очищать от быстро диффундирующих примесей и другие полупроводниковые соединения типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  и  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ . Степень такой очистки определяется равновесным коэффициентом распределения примеси между жидкой и твердой фазами. В [2] изучено равновесие фаз в системе  $\text{PbTe} - \text{Cu}$ , однако положение линии ликвидуса со стороны теллурида свинца установлено неточно. Это усложняет получение монокристаллов теллурида свинца, легированного медью, затрудняет контроль их очистки и эпитаксии.

Цель настоящей работы — исследование методами физико-химического анализа (дифференциально-термическим, рентгенофазовым, микроструктурным) характера взаимодействия по разрезам  $\text{PbTe} - \text{Cu}$  и  $\text{PbTe} - \text{Cu}_2\text{Te}$ .

Сплавы готовили в основном через каждые 5–10 ат. (мол.) %. В общем методика синтеза не отличалась от использованной ранее [3].

Возможность протекания обменной реакции при сплавлении теллурида свинца с медью оценивали по значениям стандартного изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G^\circ$ ), рассчитанного с учетом температурной зависимости теплоемкости. Для реакции



значение  $\Delta G^\circ$  изменяется от 14,3 (при 298 К) до –25,4 кДж/моль (при 1000 К). Поскольку выше 500 К  $\Delta G^\circ$  принимает отрицательные значения, то при сплавлении  $\text{PbTe}$  с медью возможно образование теллурида меди.

**Разрез  $\text{PbTe} - \text{Cu}$ .** Температуры термических эффектов, наблюдаемых в системе  $\text{PbTe} - \text{Cu}$ , представлены в табл. 1, 2.

Кривые охлаждения сплавов значительно отличаются от кривых нагревания, в связи с чем в табл. 1, 2 приведены только кривые охлаждения. Характерная особенность данной системы заключается в том, что первые и повторные кривые охлаждения различны для сплавов, содержащих 45–80 ат. %  $\text{Cu}$  и лежащих в областях расслаивания. Различия в температурах фазовых превращений при первом и повторном охлаждениях связаны с разделением компонентов в зоне реакции при расслаивании и смещением составов верхней и нижней частей сплава с разреза  $\text{PbTe} - \text{Cu}$ .

Величины тепловых эффектов, зафиксированных при первом охлаждении, значительно отличаются от использованных в [2] для построения политермического сечения системы  $\text{PbTe} - \text{Cu}$ . Эти различия связаны, вероятно, с тем, что в [2] учтены эффекты, наблюдаемые как при первом, так и при последующих охлаждениях.

Экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, недостаточно для построения политермического сечения, однако часть его со стороны теллурида свинца предварительно может быть построена. Результаты показаны на рис. 1. При  $(970 \pm 5)$  К в сплавах, содержащих 10–45 ат. %  $\text{Cu}$  (2,06–13,44 масс. %), на термограммах проявляются тепловые эффекты, связанные с расслаиванием.

Таблица 1

## Температуры тепловых эффектов при первом охлаждении

Cu, ат. %	Cu, масс. %	T, К					
		1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
0	0	1197					
10	2,06	1171					
20	4,53	1142	972	908	853	641,5	
30	7,52	1072	970	907	863	638	604
40	11,23	994	972	907	872	638	601
45	13,44	972	955	902	866		
50	15,95	963	943	903	863		
55	18,83	976		900	865		
60	22,16			897			
66,6	27,51	1133	1106				
70	30,69	1066					
80	43,16	1229	1069		873		
90		1246	1060		862	634	604
100		1393			848	639	596

Примечание. 1-й—6-й — эффекты на кривых охлаждения.

Таблица 2

## Температуры тепловых эффектов при повторных охлаждениях

Cu, ат. %	T, К					
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
10	1172					
20	1142	972	908	853	641	
30	1072	970	907	863	638	604
40	994	972	907	872	638	601
50	943		903	862	641	606
55			900	865	642	603
60				868	642	606
66,6	1145	1070	903	870	640	604
66,6 *	1141	1065	903	872	640	605
70	1109	1066		866	636	600
80	1102	1069		873	638	602
90	1246	1060		862	634	604

\* Сплав синтезировали из теллурида меди и свинца.

В сплаве состава (ат. %) 66,67Cu+33,33PbTe и в сплаве этого же состава, но синтезированного из теллурида меди и свинца, температуры тепловых эффектов совпадают, что подтверждает достижение условий равновесия при выбранных режимах синтеза. На термограммах образцов, содержащих 20—90 ат. % Cu, наблюдаются обратимые экзотермические эффекты при 863, 638 ( $603 \pm 3$ ) К, обусловленные полиморфными превращениями фазы теллурида меди в твердом состоянии. Сравнение полученных значений температур превращений с литературными позволяет заключить, что полиморфные модификации теллурида меди при 848 и 596 К в сплавах претерпевают перитектоидное, а при 638 К — эвтектоидное превращение. Тройная эвтектика Pb+PbTe+Cu<sub>2</sub>Te вырождена.

Результаты рентгенофазового и микроструктурного анализов соответствуют процессам, происходящим при охлаждении сплавов, и согласуются с данными ДТА. В сплаве с 10 ат. % Cu на светлом фоне теллурида свинца выделяется серая фаза теллурида меди с включениями мелкозернистой смеси, вероятно, эвтектики на основе PbTe и Cu<sub>2</sub>Te. Качественно картина сохраняется и у сплава с 40 ат. % Cu с той лишь разницей, что поле фазы PbTe уменьшается, а Cu<sub>2</sub>Te и Pb — увеличивается. В сплавах с 45—66 ат. % Cu происходит расслаивание. Нижняя часть слитка состоит

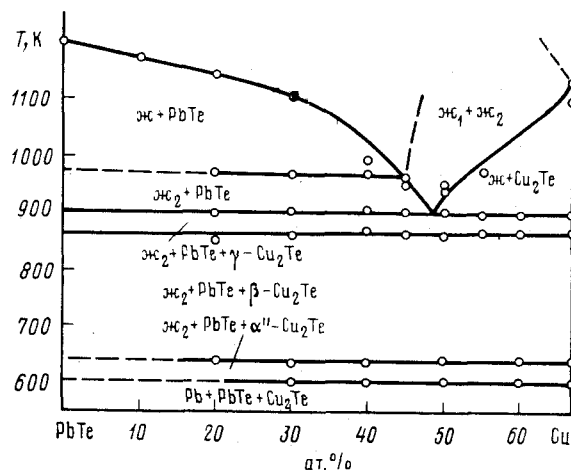


Рис. 1. Часть политермического сечения PbTe — Cu системы Cu — Pb — Te

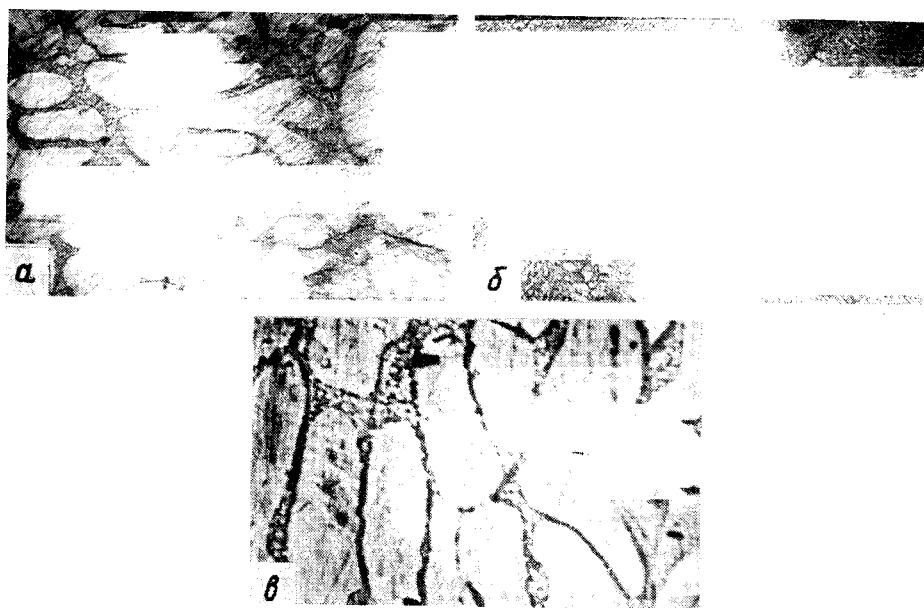


Рис. 2. Микроструктура сплавов разреза PbTe — Cu<sub>2</sub>Te, содержащих 30 (а), 60 (б) и 90 моль. % Cu<sub>2</sub>Te (в);  $\times 90$

из свинца с небольшими включениями вторичного выделения PbTe + Cu<sub>2</sub>Te, а верхняя — из Cu<sub>2</sub>Te и PbTe.

Вторая область несмешиваемости простирается от  $\sim 67$  до 75 ат. % Cu. Верхняя часть сплавов этой области образована теллуридами меди и свинца, нижняя в основном содержит медь. Сплав с 90 ат. % Cu содержит медь, теллурид меди и теллурид свинца.

**Разрез PbTe — Cu<sub>2</sub>Te.** По данным рентгенофазового анализа, во всех сплавах в твердом состоянии присутствуют две фазы: PbTe и Cu<sub>2</sub>Te. Следовательно, исследуемый разрез относится к квазибинарным. Это подтверждают микроструктурные данные, согласно которым все сплавы характеризуются двухфазными полями (рис. 2, а — в). Диаграмма состояния системы PbTe — Cu<sub>2</sub>Te, построенная с учетом кривых нагревания и охлаждения (рис. 3), принадлежит к эвтектическому типу. Эвтектический сплав плавится при  $(924 \pm 3)$  К и содержит  $(60 \pm 2)$  мол. % Cu<sub>2</sub>Te. Тепловые эффекты, наблюдаемые в сплавах при 848, 635 и 590 К, обусловлены существованием  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций Cu<sub>2</sub>Te. Линия полиморфного превращения теллурида меди при 848 К (рис. 3) проведена с учетом темпе-

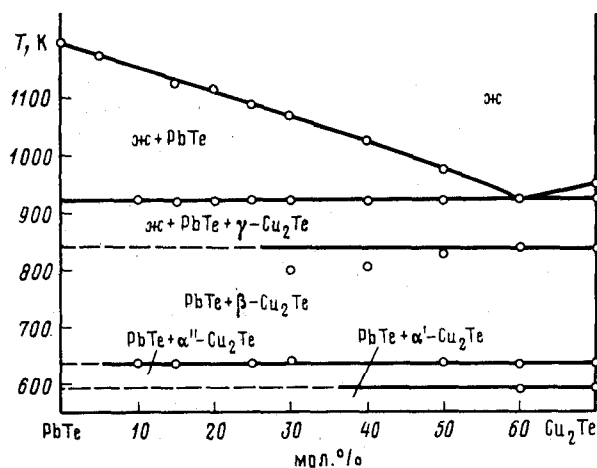


Рис. 3. Часть политермического сечения  $\text{PbTe} - \text{Cu}_2\text{Te}$  системы  $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{Te}$

ратур тепловых эффектов в сплавах, содержащих более 50 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . При проведении этой линии не учтены температуры тепловых эффектов в сплавах с содержанием 30 и 40 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . В этих сплавах тепловые эффекты проявляются на 30–40 К ниже, чем в остальных. Возможно, что такое запаздывание температуры тепловых эффектов в процессе охлаждения вызвано затруднением протекания полиморфного превращения теллурида меди при уменьшении ее содержания в сплаве.

Растворимость меди в теллуриде свинца при температуре его кристаллизации низка. В сплаве, содержащем 2 ат. %  $\text{Cu}$ , выдержанном при 1173 К и закаленном до комнатной температуры, наблюдаются включения металлической меди в виде отдельной фазы.

### ВЫВОДЫ

Методами физико-химического анализа (дифференциально-термическим, рентгенофазовым, микроструктурным) показано, что при сплавлении теллурида свинца с медью протекает обменная химическая реакция. Полученные результаты подтверждают выводы термодинамического анализа о неквазибинарности политермического сечения  $\text{PbTe} - \text{Cu}$ .

Диаграмма состояния системы  $\text{PbTe} - \text{Cu}_2\text{Te}$  эвтектического типа. Эвтектика содержит  $(60 \pm 2)$  мол. %  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и кристаллизуется при  $(924 \pm 3)$  К.

### Литература

1. Николюк Е. С., Савицкий А. В., Грыцив В. И., Феш Р. Н., Панчук О. Э. Электрофизические свойства  $\text{CdTe}$ , очищенного методом жидкостной экстракции. — Укр. физ. ж., 1974, т. 19, № 11, с. 1911.
2. Gravermann H., Wallbaum H. J. Zur Kenntnis des Dreistoffsystems Kupfer – Blei – Tellur. — Z. Metallk., 1956, В. 47, № 6, S. 433.
3. Грыцив В. И. Политермическое сечение  $\text{PbTe} - \text{Cd}$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1980, т. 16, № 3, с. 545.

Житомирский педагогический институт  
им. И. Франко

Поступила в редакцию  
11.IV.1983